

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363427

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl. C08L101/00
C08J 9/04
C08K 9/02
F16C 13/00
G03G 15/00
G03G 15/02
G03G 15/08
G03G 15/16
G03G 21/06
G03G 21/10
H01B 1/24

(21)Application number : 2002-063407

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 08.03.2002

(72)Inventor : ITO KUNIO
YOSHIKAWA HITOSHI
SUZUKI TOMOSHI

(30)Priority

Priority number : 2001083359 Priority date : 22.03.2001 Priority country : JP

(54) ELECTROCONDUCTIVE COMPOSITION FOR ELECTROPHOTOGRAPHIC EQUIPMENT
AND ELECTROPHOTOGRAPHIC EQUIPMENT MEMBER USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroconductive composition for an electrophotographic equipment, having low viscosity, excellent moldability, small in dispersion of electric resistance, high in electroconductivity and slight in change of electroconductivity with time.

SOLUTION: This electroconductive composition for the electrophotographic equipment comprises (A) a liquid polymer and (B) carbon black forming a solid solution with boron as essential components.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A conductive composition for electro photography apparatus using the following (A) and (B) as an essential ingredient.

(A) Liquid polymer.

(B) Boron dissolution carbon black.

[Claim 2] The conductive composition for electro photography apparatus according to claim 1 whose number average molecular weights of (A) are 1000-100,000.

[Claim 3] The conductive composition for electro photography apparatus according to claim 1 or 2 whose viscosity of (A) is 0.1 to 1000 Pa·s/25 **.

[Claim 4] The conductive composition for electro photography apparatus according to any one of claims 1 to 3 in which a rate of (B) is set as the range of 1 - 70 weight section to (A) 100 weight section.

[Claim 5] (A) And the conductive composition for electro photography apparatus according to any one of claims 1 to 4 which contains a cross linking agent in addition to (B).

[Claim 6] (A) And the conductive composition for electro photography apparatus according to any one of claims 1 to 4 which contains a foaming agent in addition to (B).

[Claim 7] The conductive composition for electro photography apparatus according to claim 5 in which hardness of a bridging body to which a conductive composition is made to come to construct a bridge is set as the range of 2-80 by JIS A hardness.

[Claim 8] The conductive composition for electro photography apparatus according to claim 6 in which hardness of foam to which a conductive composition is made to come to foam is set as the range of 1-80 by the Aska C hardness.

[Claim 9] A member for electro photography apparatus using the conductive composition for electro photography apparatus according to any one of claims 1 to 8.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the member for electro photography apparatus which uses the conductive composition for electro photography apparatus, and it.

In detail A developing roll, an electrifying roll, a transfer roller, a toner supply roll, It is related with the member for electro photography apparatus which uses the conductive composition for electro photography apparatus and it which are used for members for electro photography apparatus, such as an electric discharge roll, a feeding roll, a carrying roll, a cleaning roll, a developing blade, an electrifying blade, a cleaning blade, and a transfer belt.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, in order to control conductivity, electronic conducting agents, such as conductive carbon black, and an ion conducting agent are blended with binder polymer.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in low carbon black of structure (condensation gestalt). Since conductivity is low, while it needs to be high-filled up and compound viscosity becomes high, in high carbon black of structure, destruction of structure arises at the time of kneading, and there are difficulties, like dispersion in electrical resistance becomes large. Then, as a result of the functional group number of carbon black itself decreasing and compatibility with polymer falling if carbon black of a high grade is used in order to raise the conductivity of carbon black itself, there is a difficulty that distribution worsens and dispersion in electrical resistance becomes large. On the other hand, when an ion conducting agent is used, in an electrical resistance level, conductive aging poses a problem high.

[0004] This invention was made in view of such a situation, and is excellent in hypoviscosity at moldability, dispersion in electrical resistance is small and conductive aging sets off of the member for electro photography apparatus which uses little conductive composition for electro photography apparatus and it as the purpose by high conductivity.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention makes the 1st gist a conductive composition for electro photography apparatus which uses the following (A) and (B) as an essential ingredient.

(A) Liquid polymer.

(B) Boron dissolution carbon black.

[0006] This invention makes the 2nd gist a member for electro photography apparatus which used a conductive composition for electro photography apparatus of the 1st gist of the above.

[0007] That is, they repeated research wholeheartedly paying attention to carbon black which is an electronic conducting agent so that this invention persons are excellent in hypoviscosity at moldability, and their dispersion in electrical resistance may be small and they may get a conductive composition for electro photography apparatus with little conductive aging by high conductivity. And when boron dissolution carbon black which makes boron come to dissolve was

used for carbon black, knowledge that specific surface area became small and served as low resistance compared with the usual carbon black which is not making boron dissolve was acquired. As a result, it was provided with fully controlled conductivity, found out that there was little conductive aging, and reached this invention while it was excellent in kneading nature, since the conductive composition which blends this boron dissolution carbon black with liquid polymer controlled a rise of viscosity.

[0008]When a conductive composition for electro photography apparatus of this invention is used as a member for electro photography apparatus, for example, a base layer of a developing roll, etc., image quality is good, even when an environmental change is large, there is little influence on image quality, and a product excellent in the stability of quality can be obtained.

[0009]

[Embodiment of the Invention]Below, an embodiment of the invention is described.

[0010]The conductive composition for electro photography apparatus of this invention can be obtained using liquid polymer (A ingredient) and boron dissolution carbon black (B ingredient).

[0011]As the above-mentioned liquid polymer (A ingredient), urethane polymer (polyol for urethane), silicone polymer, isoprene polymer, butadiene polymer, isoprene butadiene copolymerization polymer, epoxy polymer, acrylic polymer, etc. are raised, for example. These are independent, or are combined two or more sorts and used. Also in these, isoprene polymer and butadiene polymer are suitably used in respect of compound viscosity.

[0012]In this invention, liquid polymer is polymer which shows the shape of liquid at a room temperature (about 20 **), and means what carries out plastic deformation by prudence. In two or more sorts of mixed material, even if one or more sorts are not liquefied, that mixed material indicates the shape of liquid to be is also contained.

[0013]From a point of a moldability and handling, the range of 0.1 to 1000 Pa·s/25 ** is desirable especially preferred, and the viscosity of the above-mentioned liquid polymer (A ingredient) is ten to 200 Pa·s/25 **.

[0014]The range of 1000–100,000 is desirable especially preferred, and the number average molecular weights (Mn) of the above-mentioned liquid polymer (A ingredient) are 3000–30,000.

[0015]As boron dissolution carbon black (B ingredient) used with the above-mentioned liquid polymer (A ingredient), if boron is made to dissolve to carbon black, there will be no limitation in particular.

[0016]The carbon black which makes the above-mentioned boron dissolve does not have limitation in particular, for example, acetylene black, thermal black, furnace black, lamp black, channel black, roll black, disk black, graphitization black, etc. are raised.

[0017]Limitation in particular does not have boron which makes the above-mentioned carbon black dissolve, either, for example, boron, boric acid, trimethyl borate, boric acid triethyl, triethylborane, tributylborane, boron trichloride, boron trifluoride, diborane, etc. are raised.

Organic boron compounds, such as trimethyl borate, are suitably used at a point with easy using it also in these, making it evaporate.

[0018]And the above-mentioned boron dissolution carbon black (B ingredient) can be manufactured by making sources of boron, such as an organic boron compound, exist at the time of a combustion reaction, etc. at the time of the thermal decomposition reaction of hydrocarbon, such as acetylene, for example.

[0019]As for the amount of boron dissolution of the above-mentioned boron dissolution carbon black (B ingredient), a conductive point to 0.6 % of the weight or more is preferred.

[0020]The above-mentioned amount of boron dissolution can be calculated by deducting the amount of melttable boron from the total amount of boron measured according to the following.

[0021][The total amount of boron] 0.5 g of carbon black is taken to a platinum basin, 20 ml of Ca(OH)_2 solutions and 5 ml of acetone are added 1.5% of the weight, and an ultrasonic cleaner is made to distribute for 1 hour. After making it harden by drying with a sand bath, it is made to incinerate over 3 hours among an electric air current using an electric furnace at 800 **. Subsequently, you add 10 ml of HCl (1+1) solutions, and make it heated and eluted all over a sand bath. The volume of an eluate is set at 100 ml, the amount of boron is quantified by a high-

frequency-induction joint plasma-emission-spectroscopy analysis apparatus (ICP-AES), and it is considered as the total amount of boron in carbon black.

[0022][The amount of melttable boron] 1 g of carbon black is taken to the Erlenmeyer flask made from silica glass, and 100 ml of water and 1 ml of acetone are added. It is made to **** on a water bath for 24 hours, and it filters with a 0.8-micrometer membrane filter. The amount of boron of a furnace solution is quantified by ICP-AES, and it is considered as the amount of melttable boron in carbon black.

[0023]The specific surface area (N_2 gas adsorption BET specific surface area) of the above-mentioned boron dissolution carbon black (B ingredient) has preferred 20 – 110 g/cm³, and 30 – 80 mg/g of iodine adsorption is preferred.

[0024]The range of 1–70 copies is desirable especially preferred to the point of a moldability and compound viscosity to liquid polymer (A ingredient) 100 weight section (it omits the following "part"), and the number of the blending ratios of the above-mentioned boron dissolution carbon black (B ingredient) is 5–20.

[0025]It is preferred to blend a cross linking agent or a foaming agent with the conductive composition for electro photography apparatus of this invention in addition to the above-mentioned A ingredient and B ingredient.

[0026]The above-mentioned cross linking agent should just choose the optimal thing according to the kind of the above-mentioned liquid polymer (A ingredient). For example, urea resin, such as a hydrosilyl cross linking agent, an isocyanate, block isocyanate, and melamine, an epoxy curing agent, a polyamine hardening agent, peroxide, sulfur, a silanol group content compound, etc. are raised.

[0027]The range of 0.1–40 copies is desirable especially preferred to 100 copies of above-mentioned liquid polymer (A ingredient), and the number of the blending ratios of the above-mentioned cross linking agent is 1–10.

[0028]The above-mentioned foaming agent should just choose the optimal thing according to the kind of the above-mentioned liquid polymer (A ingredient). For example, water and alcohol (methanol, ethanol, IPA, etc.), Azobisisobutyronitrile (azobisisobutironitoriru), AZOJI carvone amide (ADCA), Dinitrosopentamethylenetetramine (DPT), a p,p'-oxyscrew (benzenesulphonyl hydrazide) (OBSH), Organic system foaming agents, such as p-tosyl hydrazide (TSH), p-tosyl acetone hydra zone (TSH derivative), and hydrazo JIKARUBON amide (HDCA), inorganic system foaming agents, such as sodium bicarbonate (NaHCO₃), etc. are raised. These are independent,

or are combined two or more sorts and used. Also in these, bridge construction is not checked but water, azobisisobutironitoriru, and ADCA are suitably used in that bridge construction speed and foaming balance are suitable for high foaming.

[0029]The range of 0.1–50 copies is desirable especially preferred to 100 copies of above-mentioned liquid polymer (A ingredient), and the number of the blending ratios of the above-mentioned foaming agent is 1–10.

[0030]Even if it blends usual electronic conducting agents other than boron dissolution carbon black (B ingredient), an ion conducting agent, a catalyst, a retardant, a foam stabilizer, a bulking agent, a plasticizer, an antiaging agent, a dispersing agent, a defoaming agent, a coupling agent, fire retardant, etc., it does not interfere with the conductive composition for electro photography apparatus of this invention.

[0031]As the above-mentioned electronic conducting agent, the usual carbon black which is not making boron dissolve, c-ZnO (conductive zinc oxide), c-TiO₂ (conductive titanium oxide), c-SnO₂ (conductive tin oxide), graphite, etc. are raised, for example.

[0032]As the above-mentioned ion conducting agent, quarternary ammonium salt, borate salt, a surface-active agent, etc. are raised, for example.

[0033]As the above-mentioned catalyst, a hydrosilylation catalyst, a tertiary-amine catalyst, a tin system catalyst, etc. are raised, for example.

[0034]The conductive composition for electro photography apparatus of this invention, for example with liquid polymer (A ingredient) and boron dissolution carbon black (B ingredient). It

can obtain by blending a cross linking agent, a foaming agent, etc. if needed, and kneading these using kneading machines, such as a roll, a kneader, and a Banbury mixer.

[0035]The conductive composition for electro photography apparatus of this invention can also be prepared as follows, for example. That is, first, liquid polymer (A ingredient) and isocyanates, such as diphenylmethane diisocyanate (MDI), are mixed at a predetermined rate, and a urethane prepolymer is prepared. On the other hand, the above-mentioned liquid polymer (A ingredient) and boron dissolution carbon black (B ingredient), After blending chain elongation agents, such as 1,4-butanediol, cross linking agents, such as trimethylolpropane, and amine system catalysts, such as triethylenediamine, at a predetermined rate and mixing on condition of predetermined, vacuum defoaming and drying are performed and curing agent liquid is prepared. Thus, the conductive composition which consists of a urethane prepolymer and curing agent liquid can be prepared.

[0036]The conductive composition for electro photography apparatus of this invention can also be prepared as follows further again, for example. That is, first, isocyanates, such as isophorone diisocyanate (IPDI), and acid anhydrides, such as pyromellitic dianhydride (APA), are mixed at a predetermined rate, and a mixture is prepared. On the other hand, after blending the above-mentioned liquid polymer (A ingredient), boron dissolution carbon black (B ingredient), chain elongation agents, such as 1,4-butanediol, and cross linking agents, such as trimethylolpropane, at a predetermined rate and mixing on condition of predetermined, defoaming and drying are performed under decompression and curing agent liquid is prepared. Thus, the conductive composition which consists of the above-mentioned mixture and curing agent liquid can be prepared.

[0037]Thus, the hardness of the bridging body to which a conductive composition is made to come to construct a bridge has [the conductive composition for electro photography apparatus of this invention obtained] the preferred range of 2-80 by durometer A hardness, and the range of 1-80 has the preferred hardness of the foam to which a conductive composition is made to come to foam by the Aska C hardness.

[0038]The conductive composition for electro photography apparatus of this invention, for example Roll members, such as a developing roll, an electrifying roll, a transfer roller, a fixing roll, a toner supply roll, an electric discharge roll, a feeding roll, a carrying roll, and a cleaning roll, It is used for members for electro photography apparatus, such as belt members, such as blade members, such as a developing blade, an electrifying blade, and a cleaning blade, a transfer belt, and a paper feed belt. Also in these, it is suitably used as a base layer of roll members, such as a developing roll, etc.

[0039]Below, it combines with a comparative example and an example is described.

[0040]

[Example 1] As liquid polymer (A ingredient), 100 copies of polypropylene glycols (the diol 3000, viscosity:0.55 Pa·s/25 **, Mn: about 3000), As an ion conducting agent, 0.3 copy of borate salt (the Japan Carlit Co., Ltd. make, LR147), With 0.15 copy of triethylenediamine (TEDA), as boron dissolution carbon black (B ingredient) 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight), 13.8 copies of isocyanates (NCO: 20% and isocyanate index:100) were mixed, and the conductive composition was prepared. And after carrying out vacuum defoaming of this conductive composition for 20 minutes at ordinary temperature, heat treatment was performed for 30 minutes at 140 **, and the molded product was obtained.

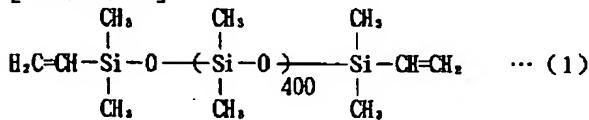
[0041]

[Example 2] alpha expressed with the following formula (1) as liquid polymer (A ingredient), and 100 copies of omega-divinylpolysiloxanes (viscosity: 10 Pa·s/25 **, Mn: about 30,000), One copy of ORGANO hydrogen polysiloxane expressed with the following formula (2) as a hydrosilyl cross linking agent, As a hydrosilylation catalyst, 0.1 copy of platinum catalyst (2 % of the weight of chloroplatinic acid content xylene solution), 0.1 copy of reaction retarding agent (acetylene alcohol) was mixed with 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight) as boron dissolution carbon black (B ingredient), and the conductive composition was prepared. And after carrying out

vacuum defoaming of this conductive composition for 20 minutes at ordinary temperature, heat treatment was performed for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

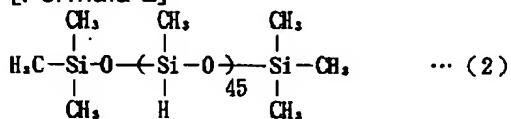
[0042]

[Formula 1]



[0043]

[Formula 2]



[0044]

[Example 3] As liquid polymer (A ingredient), 100 copies of liquefied butadiene polymer (vinyl [cis- 30% and transformer 60% and] 10%, viscosity:10 Pa·s/25 **, Mn: about 30,000), 2.5 copies of ORGANO hydrogen polysiloxanes expressed with the above-mentioned formula (2) as a hydrosilyl cross linking agent, As a hydrosilylation catalyst, 0.1 copy of platinum catalyst (2 % of the weight of chloroplatinic acid content xylene solution), 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight) was mixed with 0.1 copy of retardant (acetylene alcohol) as boron dissolution carbon black (B ingredient), and the conductive composition was prepared. And after carrying out vacuum defoaming of this conductive composition for 20 minutes at ordinary temperature, heat treatment was performed for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0045]

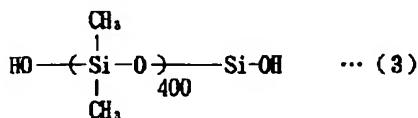
[Example 4] as liquid polymer (A ingredient) -- polyether polyol (the Mitsui Chemicals, Inc. make.) EP-828, OH value:28 mgKOH/g, and viscosity:1.25Paands/25**, Mn:abbreviation 6000 90 copy, and ten copies of polyether polyol (Mitsui Chemicals, Inc. make and POP-31-28, OH value:28 mgKOH/g), Two copies of diethanolamines, and three copies of silicone series foam stabilizers (the Nippon Unicar make, L-5309), Two copies of water (foaming agent), and 0.5 copy of tertiary-amine catalyst (the Kao Corp. make, KAORAIZANo.31), 0.1 copy of tertiary-amine catalyst (the TOSOH CORP. make, TOYOKYATTO HX-35), As 0.1 copy of tin system catalyst (DBTDL), and boron dissolution carbon black (B ingredient), 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight), 32.5 copies of isocyanates (Sumitomo Beyer urethane company make, SUMIDULE VT-80, NCO%:45 % of the weight, and isocyanate index:100-130) were mixed, and the conductive composition was prepared. And heat treatment was performed for this conductive composition for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0046]

[Example 5] alpha expressed with the following formula (3) as liquid polymer (A ingredient), omega-dihydroxy siloxane (viscosity: 10 Pa·s/25 **) Mn: -- about 30,000 -- with alpha expressed with 90 copies and the above-mentioned formula (1), and ten copies of omega-divinylpolysiloxanes (viscosity: 10 Pa·s/25 **). Three copies of ORGANO hydrogen polysiloxanes expressed with the above-mentioned formula (2) as a hydrosilyl cross linking agent, As a hydrosilylation catalyst, 0.1 copy of platinum catalyst (2 % of the weight of chloroplatinic acid content xylene solution), 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight) was mixed with one copy of IPA as boron dissolution carbon black (B ingredient), and the conductive composition was prepared. And heat treatment was performed for this conductive composition for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0047]

[Formula 3]



[0048]

[Example 6] alpha expressed with the above-mentioned formula (1) as liquid polymer (A ingredient), and 100 copies of omega-divinylpolysiloxanes (viscosity: 10 Pa·s/25 **, Mn: about 30,000), One copy of ORGANO hydrogen polysiloxane expressed with the above-mentioned formula (2) as a hydrosilyl cross linking agent, As three copies of organic blowing agents (azobisisobutironitoriru), and a hydrosilylation catalyst, 0.1 copy of platinum catalyst (2 % of the weight of chloroplatinic acid content xylene solution), One copy of peroxide (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, par hexa 25B) was mixed with 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight) as boron dissolution carbon black (B ingredient), and the conductive composition was prepared. And heat treatment was performed for this conductive composition for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0049]

[Example 7] As liquid polymer (A ingredient), 100 copies of liquefied butadiene polymer (vinyl [cis- 30% and transformer 60% and] 10%, viscosity: 10 Pa·s/25 **, Mn: about 30,000), One copy of ORGANO hydrogen polysiloxane expressed with the above-mentioned formula (2) as a hydrosilyl cross linking agent, As a hydrosilylation catalyst, 0.1 copy of platinum catalyst (2 % of the weight of chloroplatinic acid content xylene solution), 0.1 copy of retardant (acetylene alcohol), and three copies of organic blowing agents (azobisisobutironitoriru), One copy of peroxide (the Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, par hexa 25B) was mixed with 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight) as boron dissolution carbon black (B ingredient), and the conductive composition was prepared. And heat treatment was performed for this conductive composition for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0050]

[Example 8] As liquid polymer (A ingredient), 100 copies of polyolefine polyols (Idemitsu petrochemical company make, epaule, viscosity: 7.5 Pa·s/25 **, Mn: about 2500), Two copies of ORGANO hydrogen polysiloxanes expressed in the above-mentioned formula (2) as one copy of isopropyl alcohol (IPA) as a hydrosilyl cross linking agent, 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight) was mixed with 0.1 copy of platinum catalyst (2 % of the weight of chloroplatinic acid content xylene solution) as boron dissolution carbon black (B ingredient) as a hydrosilylation catalyst, and the conductive composition was prepared. And heat treatment was performed for this conductive composition for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0051]

[Example 9] The conductive composition was prepared like Example 3 except changing the loadings of boron dissolution acetylene black (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) into one copy. And after carrying out vacuum defoaming of this conductive composition for 20 minutes at ordinary temperature, heat treatment was performed for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0052]

[Example 10] The conductive composition was prepared like Example 3 except changing the loadings of boron dissolution acetylene black (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) into 70 copies. And after carrying out vacuum defoaming of this conductive composition for 20 minutes at ordinary temperature, heat treatment was performed for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0053]

[Example 11] First, after mixing a diethylene glycol (DEG) and adipic acid at a predetermined rate as liquid polymer (A ingredient), The ordinary temperature liquid polyol (the Dainippon Ink &

Chemicals [, Inc.] make, OD-X-2309, Mn: about 2000, OH value:56 mgKOH/g, viscosity:110 Pa-s/25 **) which dries was prepared. And mixed 52 copies of diphenylmethane diisocyanate (MDI) (Japanese polyurethane company make, milli ONETO MT, NCO%:33.6 % of the weight) with 48 copies of this ordinary temperature liquid polyol, it was made to react at 80 ** under a nitrogen atmosphere for 3 hours, and the prepolymer was prepared. On the other hand, to 85 copies of above-mentioned ordinary temperature liquid polyols (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, OD-X-2309), 13.1 copies of 2,2' and 3,3'-tetrachloro-4,4'-diamino phenylmethanes (diamino compound) were blended, it mixed at 150 ** for 1 hour, and the diamino compound was dissolved in ordinary temperature liquid polyol. To this solution, as boron dissolution carbon black (B ingredient) Subsequently, 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight), After blending 3.5 copies of 1,4-butanediol which is a chain elongation agent, and four copies of trimethylolpropane which is a cross linking agent, and triethylenediamine (made by Sankyo exhaust air products company) 100ppm which is an amine system catalyst and mixing for 30 minutes at 80 **, vacuum defoaming and drying were performed and curing agent liquid was prepared. Thus, the conductive composition which consists of a prepolymer and curing agent liquid was prepared. And after blending the above-mentioned prepolymer and curing agent liquid at a rate of prepolymer:curing agent liquid =100:125 (weight mixture ratio) and mixing for 30 seconds at 70 ** among a vacuum, heat treatment was performed for 30 minutes at 140 **, and the molded product was obtained.

[0054]

[Example 12] First, mixed 21.8 copies of pyromellitic dianhydride (APA) with 88.8 copies of isophorone diisocyanate (IPDI), it was made to react at 150 ** under a nitrogen atmosphere for 5 hours, and the mixture was prepared. On the other hand, as liquid polymer (A ingredient), 100 copies of above-mentioned ordinary temperature liquid polyols (the Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make, OD-X-2309), As boron dissolution carbon black (B ingredient), 20 copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight), Two copies of 1,4-butanediol which is a chain elongation agent, and four copies of trimethylolpropane which is cross linking agents were blended, an indirect desulfurization bubble and drying were performed at 80 ** under decompression for 20 minutes, and curing agent liquid was prepared. Thus, the conductive composition which consists of a mixture and curing agent liquid was prepared. And after blending the above-mentioned mixture and curing agent liquid at a rate of mixture:curing agent liquid =47:126 (weight mixture ratio) and mixing for 60 seconds at 80 ** among a vacuum, heat treatment was performed for 30 minutes at 140 **, and the molded product was obtained.

[0055]

[Example 13] 100 copies of isobutylene (the Kaneka [CORP.] make, EPIONEP200A, Mn: about 5000, viscosity:80 Pa-s/25 **) which has a vinyl group in both ends as liquid polymer (A ingredient), As boron dissolution carbon black (B ingredient), ten copies of boron dissolution acetylene black (the DENKI KAGAKU KOGYO [K.K.] make, the amount of boron dissolution: 1 % of the weight), Seven copies of phenyl denaturation methyl H siloxanes (the AZmax Co., Ltd. make, HPM502) which are a cross linking agent were mixed with 0.01 copy of catalyst (the AZmax Co., Ltd. make, SIP6830.0) using the agitator at ordinary temperature, and the conductive composition was prepared. And after carrying out vacuum defoaming of this conductive composition for 20 minutes at ordinary temperature, heat treatment was performed for 30 minutes at 180 **, and the molded product was obtained.

[0056]

[Example 14] The conductive composition was prepared like Example 13 except using for both ends the polyalkylene oxide (Kaneka CORP. make, SAIRIRUSAT200, and viscosity:20Paands/25**) which has a vinyl group as liquid polymer (A ingredient). And the molded product was obtained like Example 13 using this conductive composition.

[0057]

[Comparative example 1] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 1 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like

Example 1 using this conductive composition.

[0058]

[Comparative example 2] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 2 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 2 using this conductive composition.

[0059]

[Comparative example 3] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 3 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 3 using this conductive composition.

[0060]

[Comparative example 4] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 4 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 4 using this conductive composition.

[0061]

[Comparative example 5] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 5 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 5 using this conductive composition.

[0062]

[Comparative example 6] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 6 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 6 using this conductive composition.

[0063]

[Comparative example 7] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 7 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 7 using this conductive composition.

[0064]

[Comparative example 8] It replaced with boron dissolution acetylene black, and the conductive composition was prepared like Example 8 except using the furnace black (the Mitsubishi Chemical make, **3030) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 8 using this conductive composition.

[0065]

[Comparative example 9] It replaced with 20 copies of boron dissolution acetylene black (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.), and the conductive composition was prepared like Example 11 except using ten copies of Ketchen black EC (made by a Ketchen black international company) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 11 using this conductive composition.

[0066]

[Comparative example 10] It replaced with boron dissolution acetylene black (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.), and the conductive composition was prepared like Example 13 except using Ketchen black EC (made by a Ketchen black international company) which is not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 13 using this conductive composition.

[0067]

[Comparative example 11] It replaced with ten copies of boron dissolution acetylene black (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.), and the conductive composition was prepared like Example 13 except using 20 copies of DENKA blacks (made by DENKI KAGAKU KOGYO K.K.) which are not dissolving boron. And the molded product was obtained like Example 13 using this conductive composition.

[0068] Thus, each characteristic was evaluated as follows using the example article and

comparative example article which were obtained. These results were combined with the after-mentioned Table 1 – 5, and were shown.

[0069][Conductivity] The volume resistance of the molded product was measured on the voltage 10V using an electrode 50 mm in diameter, and conductive evaluation was performed. As for evaluation, that in which volume resistance exceeds 0 and the 6th power for the thing of the 6th [or less] power was made into x.

[0070][Viscosity] The viscosity of each conductive composition was measured using the rotational viscometer (B type). Evaluation made x that in which the viscosity after carbon black addition exceeds 0 and 100 times for a 100 or less times [of the viscosity of a basis] thing.

[0071][Moldability] The straightness of molding made x what exceeds 0 and 40 micrometers for a thing of 40 micrometers or less.

[0072][Cell] The average of the size of the cell in a molded product made x what exceeds 0 and 400 micrometers for a thing of 400 micrometers or less.

[0073]

[Table 1]

	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	○	○	○	○	○	○
成型性	○	○	○	○	○	○
硬 度 デュロメータA	23	23	25	—	—	—
度 アスカーカーC	50	44	50	20	16	18
セル	—	—	—	○	○	○

[0074]

[Table 2]

	実 施 例					
	7	8	9	10	11	12
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	○	○	○	○	○	○
成型性	○	○	○	○	○	○
硬 度 デュロメータA	—	—	14	90	66	64
度 アスカーカーC	20	16	30	75	78	76
セル	○	○	—	—	—	—

[0075]

[Table 3]

	実 施 例		比 較 例			
	13	14	1	2	3	4
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	○	○	×	×	×	×
成型性	○	○	×	×	×	×
硬 度 デュロメータA	35	35	32	31	33	—
度 アスカーカーC	65	62	62	60	62	33
セル	—	—	—	—	—	×

[0076]

[Table 4]

	比較例					
	5	6	7	8	9	10
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	×	×	×	×	×	×
成型性	×	×	×	×	×	×
硬度	デュロメータA	—	—	—	78	51
度	アスカーハード	26	29	34	25	98
セル		×	×	×	—	—

[0077]

[Table 5]

	比較例
	1 1
導電性	○
粘度	×
成型性	×
硬度	デュロメータA
度	アスカーハード
セル	—

[0078] From the above-mentioned result, each example article is excellent in conductivity, is hypoviscosity, is excellent in moldability, and is understood that hardness is also good.

[0079] On the other hand, each comparative example article has high viscosity, and it turns out that it is inferior to moldability.

[0080]

[Example 15] First, the conductive composition was prepared like Example 1. And after carrying out casting of the above-mentioned conductive composition and heating it on the conditions for 150 **x 45 minutes in the injection die which set rod (10 mm in diameter, product made from SUS304) which is an axis, it unmolded and the developing roll with which it comes to form a base layer (5 mm in thickness) along the peripheral face of an axis was produced.

[0081]

[Example 16] The conductive composition was prepared like Example 2. And the developing roll was produced like Example 15 except forming a base layer using this.

[0082]

[Example 17] The conductive composition was prepared like Example 3. And the developing roll was produced like Example 15 except forming a base layer using this.

[0083]

[Comparative example 12] The conductive composition was prepared like the comparative example 1. And the developing roll was produced like Example 15 except forming a base layer using this.

[0084]

[Comparative example 13] The conductive composition was prepared like the comparative example 2. And the developing roll was produced like Example 15 except forming a base layer using this.

[0085]

[Comparative example 14] The conductive composition was prepared like the comparative example 3. And the developing roll was produced like Example 15 except forming a base layer using this.

[0086]Thus, in accordance with the following standard, the developing characteristic was evaluated using the developing roll of the obtained example article and a comparative example article. These results were combined with the after-mentioned table 6, and were shown.

[0087][Developing characteristic] Environment after building a developing roll into a printer (the product made by OKI, MICROLINE400) and neglecting it for one week [Low-humidity/temperature (15 ** x 10%RH), ordinary temperature normal relative humidity (25 ** x 50%RH), high-humidity/temperature (35 ** x 85%RH)] And the character image was printed under voltage (0.1V, 100V) change, and visual evaluation of the picture was carried out. And there is no way piece of a small-gage wire, there are O and a way piece of a small-gage wire about some as which the blur of a picture is not regarded, and what the blur of a picture is regarded as was evaluated as x.

[0088]

[Table 6]

	実施例			比較例		
	1 5	1 6	1 7	1 2	1 3	1 4
導電性組成物の種類	実施例 1品	実施例 2品	実施例 3品	比較例 1品	比較例 2品	比較例 3品
現像特性	○	○	○	×	×	×

[0089]The result of the above-mentioned table shows that the roll of an example article is all excellent in a developing characteristic compared with the roll of a comparative example article.

[0090]

[Effect of the Invention]As mentioned above, since the conductive composition for electro photography apparatus of this invention uses for carbon black the boron dissolution carbon black which makes boron come to dissolve, compared with the usual carbon black which is not making boron dissolve, specific surface area becomes small and it serves as low resistance. As a result, while being able to control the rise of viscosity at the time of kneading with liquid polymer and excelling in kneading nature with liquid polymer, dispersion in electrical resistance is small and the effect that there is little conductive aging is done so by high conductivity.

[0091]When the conductive composition for electro photography apparatus of this invention is used as the member for electro photography apparatus, for example, a base layer of a developing roll, etc., image quality is good, even when an environmental change is large, there is little influence on image quality, and the product excellent in the stability of quality can be obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-363427

(P2002-363427A)

(43)公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト ⁸ (参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	2 H 0 3 5
C 08 J 9/04	1 0 2	C 08 J 9/04	1 0 2 2 H 0 7 7
	C E R		C E R 2 H 1 3 4
	C E Z		C E Z 2 H 1 7 1
C 08 K 9/02		C 08 K 9/02	2 H 2 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-63407(P2002-63407)

(22)出願日 平成14年3月8日 (2002. 3. 8)

(31)優先権主張番号 特願2001-83359(P2001-83359)

(32)優先日 平成13年3月22日 (2001. 3. 22)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目1番地

(72)発明者 伊東 邦夫

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(72)発明者 吉川 均

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

(74)代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電子写真機器用導電性組成物およびそれを用いてなる電子写真機器用部材

(57)【要約】

【課題】 低粘度で成型性に優れ、電気抵抗のばらつきが小さく、高導電性で導電性の経時変化が少ない電子写真機器用導電性組成物を提供する。

【解決手段】 下記の(A)および(B)を必須成分とする電子写真機器用導電性組成物である。

(A) 液状ポリマー。

(B) ホウ素固溶カーボンブラック。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)および(B)を必須成分とすることを特徴とする電子写真機器用導電性組成物。

(A) 液状ポリマー。

(B) ホウ素固溶カーボンブラック。

【請求項2】 (A)の数平均分子量が1000~10万である請求項1記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項3】 (A)の粘度が0.1~1000Pa·s/25℃である請求項1または2記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項4】 (B)の割合が(A)100重量部に対して1~70重量部の範囲に設定されている請求項1~3のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項5】 (A)および(B)に加えて、架橋剤を含有する請求項1~4のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項6】 (A)および(B)に加えて、発泡剤を含有する請求項1~4のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項7】 導電性組成物を架橋させてなる架橋体の硬度が、JIS A硬度で2~80の範囲に設定されている請求項5記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項8】 導電性組成物を発泡させてなる発泡体の硬度が、アスカーカ硬度で1~80の範囲に設定されている請求項6記載の電子写真機器用導電性組成物。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか一項に記載の電子写真機器用導電性組成物を用いたことを特徴とする電子写真機器用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真機器用導電性組成物およびそれを用いてなる電子写真機器用部材に関するものであり、詳しくは現像ロール、帯電ロール、転写ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール、現像ブレード、帯電ブレード、クリーニングブレード、転写ベルト等の電子写真機器用部材に用いられる電子写真機器用導電性組成物およびそれを用いてなる電子写真機器用部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、導電性を制御するためには、バインダーポリマーに、導電性カーボンブラック等の電子導電剤や、イオン導電剤が配合されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、ストラクチャー(凝集形態)の低いカーボンブラックでは、導電性が低いため、高充填する必要があり、コンパウンド粘度が高くなる一方、ストラクチャーの高いカーボンブラックでは、混練時にストラクチャーの破壊が生じ、電

気抵抗のばらつきが大きくなる等の難点がある。そこで、カーボンブラック自体の導電性をあげるために、高純度のカーボンブラックを使用すると、カーボンブラック自体の官能基数が減少して、ポリマーとの相溶性が低下する結果、分散が悪くなり、電気抵抗のばらつきが大きくなるという難点がある。一方、イオン導電剤を用いた場合は、電気抵抗レベルが高く、また導電性の経時変化が問題となる。

【0004】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、低粘度で成型性に優れ、電気抵抗のばらつきが小さく、高導電性で導電性の経時変化が少ない電子写真機器用導電性組成物およびそれを用いてなる電子写真機器用部材の提供をその目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するため、本発明は、下記の(A)および(B)を必須成分とする電子写真機器用導電性組成物を第1の要旨とする。

(A) 液状ポリマー。

(B) ホウ素固溶カーボンブラック。

【0006】 また、本発明は、上記第1の要旨の電子写真機器用導電性組成物を用いた電子写真機器用部材を第2の要旨とする。

【0007】 すなわち、本発明者らは、低粘度で成型性に優れ、電気抵抗のばらつきが小さく、高導電性で導電性の経時変化が少ない電子写真機器用導電性組成物を得るべく、電子導電剤であるカーボンブラックに着目して鋭意研究を重ねた。そして、カーボンブラックにホウ素を固溶させてなるホウ素固溶カーボンブラックを用いると、ホウ素を固溶させていない通常のカーボンブラックに比べて、比表面積が小さくなり、低抵抗となるという知見を得た。その結果、このホウ素固溶カーボンブラックを液状ポリマーに配合してなる導電性組成物は、粘度の上昇を抑制することができるため、混練性に優れるとともに、充分に制御された導電性を備え、導電性の経時変化が少ないことを見いだし、本発明に到達した。

【0008】 また、本発明の電子写真機器用導電性組成物を電子写真機器用部材、例えば、現像ロールのベース層等として用いた場合、画質が良好で、環境の変化が大きい場合でも画質への影響が少なく、品質の安定性に優れた製品を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】 つぎに、本発明の実施の形態について説明する。

【0010】 本発明の電子写真機器用導電性組成物は、液状ポリマー(A成分)と、ホウ素固溶カーボンブラック(B成分)とを用いて得ることができる。

【0011】 上記液状ポリマー(A成分)としては、例えば、ウレタンポリマー(ウレタン用ポリオール)、シリコーンポリマー、イソブレンポリマー、ブタジエンポリマー、イソブレン-ブタジエン共重合ポリマー、エボ

キシポリマー、アクリルポリマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、コンパウンド粘度の点で、イソブレンポリマー、ブタジエンポリマーが好適に用いられる。

【0012】なお、本発明において液状ポリマーとは、室温(約20℃)で液状を示すポリマーであって、自重で塑性変形するものをいう。また、2種以上のブレンド物において、1種以上が液状でなくとも、ブレンド物が液状を示すものも含まれる。

【0013】上記液状ポリマー(A成分)の粘度は、成形性とハンドリングの点から、0.1~1000Pa·s/25℃の範囲が好ましく、特に好ましくは10~200Pa·s/25℃である。

【0014】上記液状ポリマー(A成分)の数平均分子量(Mn)は、1000~10万の範囲が好ましく、特に好ましくは3000~3万である。

【0015】上記液状ポリマー(A成分)とともに用いられるホウ素固溶カーボンブラック(B成分)としては、カーボンブラックにホウ素を固溶させたものであれば特に限定はない。

【0016】上記ホウ素を固溶させるカーボンブラックは、特に限定はなく、例えば、アセチレンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャネルブラック、ロールブラック、ディスクブラック、黒鉛化ブラック等があげられる。

【0017】また、上記カーボンブラックに固溶させるホウ素も、特に限定はなく、例えば、ホウ素、ホウ酸、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、トリエチルボラン、トリブチルボラン、三塩化ホウ素、三フッ化ホウ素、ジボラン等があげられる。これらのなかでも、気化させて使用することが容易である点で、ホウ酸トリメチル等の有機ホウ素化合物が好適に用いられる。

【0018】そして、上記ホウ素固溶カーボンブラック(B成分)は、例えば、アセチレン等の炭化水素の熱分解反応時、燃焼反応時等に、有機ホウ素化合物等のホウ素源を存在させることにより製造することができる。

【0019】上記ホウ素固溶カーボンブラック(B成分)のホウ素固溶量は、導電性の点から、0.6重量%以上が好ましい。

【0020】なお、上記ホウ素固溶量は、下記に従って測定した全ホウ素量から可溶ホウ素量を差し引くことによって求めることができる。

【0021】【全ホウ素量】カーボンブラック0.5gを白金皿に取り、1.5重量%Ca(OH)2溶液20ml、アセトン5mlを加え、超音波洗浄器で1時間分散させる。それをサンドバスで乾固させた後、電気炉を用い、電気気流中、800℃で3時間かけて灰化させる。ついで、HCl(1+1)溶液10mlを加えサンドバス中で加熱して溶出させる。溶出液を100mlに定容し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(I

CP-AES)でホウ素量を定量し、カーボンブラック中の全ホウ素量とする。

【0022】【可溶ホウ素量】カーボンブラック1gを石英ガラス製三角フラスコに取り、水100mlとアセトン1mlを加える。それをウォーターバス上で24時間還留させ、0.8μmメンブランフィルターで濾過する。炉液のホウ素量をICP-AESで定量し、カーボンブラック中の可溶ホウ素量とする。

【0023】上記ホウ素固溶カーボンブラック(B成分)の比表面積(N2ガス吸着 BET比表面積)は20~110g/cm3が好ましく、ヨウ素吸着量は30~80mg/gが好ましい。

【0024】上記ホウ素固溶カーボンブラック(B成分)の配合割合は、成形性とコンパウンド粘度の点から、液状ポリマー(A成分)100重量部(以下「部」と略す)に対して、1~70部の範囲が好ましく、特に好ましくは5~20部である。

【0025】なお、本発明の電子写真機器用導電性組成物には、上記A成分およびB成分に加えて、架橋剤あるいは発泡剤を配合することが好ましい。

【0026】上記架橋剤は、上記液状ポリマー(A成分)の種類に応じて最適なものを選択すればよく、例えば、ヒドロシリル架橋剤、イソシアネート、ブロックイソシアネート、メラミン等の尿素樹脂、エポキシ硬化剤、ポリアミン硬化剤、パーオキサイド、硫黄、シラノール基含有化合物等があげられる。

【0027】上記架橋剤の配合割合は、上記液状ポリマー(A成分)100部に対して、0.1~40部の範囲が好ましく、特に好ましくは1~10部である。

【0028】上記発泡剤は、上記液状ポリマー(A成分)の種類に応じて最適なものを選択すればよく、例えば、水や、アルコール(メタノール、エタノール、IPA等)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾジカルボンアミド(ADCA)、ジニトロソベンタメチレンテトラミン(DPT)、p,p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)(OBSh)、p-トルエンスルホニルヒドラジド(TSh)、p-トルエンスルホニルアセトンヒドラゾン(TSh誘導体)、ヒドラゾジカルボンアミド(HDCA)等の有機系発泡剤や、炭酸水素ナトリウム(NaHCO3)等の無機系発泡剤等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、架橋を阻害せず、架橋速度および発泡バランスが高発泡に適している点で、水、AIBN、ADCAが好適に用いられる。

【0029】上記発泡剤の配合割合は、上記液状ポリマー(A成分)100部に対して、0.1~50部の範囲が好ましく、特に好ましくは1~10部である。

【0030】また、本発明の電子写真機器用導電性組成物には、ホウ素固溶カーボンブラック(B成分)以外の通常の電子導電剤やイオン導電剤、触媒、遮光剤、整泡

剤、充填剤、可塑剤、老化防止剤、分散剤、消泡剤、カッティング剤、難燃剤等を配合しても差し支えない。

【0031】上記電子導電剤としては、例えば、ホウ素を固溶させていない通常のカーボンブラックや、 $c-ZnO$ （導電性酸化亜鉛）、 $c-TiO_2$ （導電性酸化チタン）、 $c-SnO_2$ （導電性酸化錫）、グラファイト等があげられる。

【0032】上記イオン導電剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩、ホウ酸塩、界面活性剤等があげられる。

【0033】上記触媒としては、例えば、ヒドロシリ化触媒、第三級アミン触媒、錫系触媒等があげられる。

【0034】本発明の電子写真機器用導電性組成物は、例えば、液状ポリマー（A成分）およびホウ素固溶カーボンブラック（B成分）とともに、架橋剤、発泡剤等とを必要に応じて配合し、これらをロール、ニーダー、バンパリーミキサー等の混練機を用いて混練することにより得ることができる。

【0035】また、本発明の電子写真機器用導電性組成物は、例えば、つぎのようにして調製することもできる。すなわち、まず、液状ポリマー（A成分）と、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）等のイソシアネートとを、所定の割合で混合して、ウレタンプレポリマーを調製する。一方、上記液状ポリマー（A成分）と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）と、1,4-ブタンジオール等の鎖延長剤と、トリメチロールプロパン等の架橋剤と、トリエチレンジアミン等のアミン系触媒とを所定の割合で配合し、所定の条件で混合した後、真空脱泡、脱水を行い、硬化剤液を調製する。このようにして、ウレタンプレポリマーと、硬化剤液とからなる導電性組成物を調製することができる。

【0036】さらにまた、本発明の電子写真機器用導電性組成物は、例えば、つぎのようにして調製することもできる。すなわち、まず、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等のイソシアネートと、無水ビロメリット酸（APA）等の酸無水物とを、所定の割合で混合して、混合物を調製する。一方、上記液状ポリマー（A成分）と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）と、1,4-ブタンジオール等の鎖延長剤と、トリメチロールプロパン等の架橋剤とを所定の割合で配合し、所定の条件で混合した後、減圧下で脱泡、脱水を行い、硬化剤液を調製する。このようにして、上記混合物と、硬化剤液とからなる導電性組成物を調製することができる。

【0037】このようにして得られる本発明の電子写真機器用導電性組成物は、導電性組成物を架橋させてなる架橋体の硬度が、デュロメータA硬度で2~80の範囲が好ましく、また、導電性組成物を発泡させてなる発泡体の硬度が、アスカーカーC硬度で1~80の範囲が好ましい。

【0038】本発明の電子写真機器用導電性組成物は、

例えば、現像ロール、帶電ロール、転写ロール、定着ロール、トナー供給ロール、除電ロール、給紙ロール、搬送ロール、クリーニングロール等のロール部材、現像ブレード、帶電ブレード、クリーニングブレード等のブレード部材、転写ベルト、紙送りベルト等のベルト部材等の電子写真機器用部材に用いられる。これらのなかでも、現像ロール等のロール部材のベース層等として好適に用いられる。

【0039】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0040】

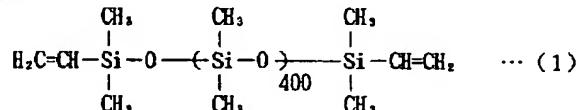
【実施例1】液状ポリマー（A成分）としてポリプロピレングリコール（ジオール3000、粘度：0.55Pa·s/25℃、Mn：約3000）100部と、イオン導電剤としてホウ酸塩（日本カーリット社製、LR147）0.3部と、トリエチレンジアミン（TEDA）0.15部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部と、イソシアネート（NCO：20%、イソシアネートインデックス：100）13.8部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、常温で20分間真空脱泡した後、140℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0041】

【実施例2】液状ポリマー（A成分）として下記の式（1）で表される α, ω -ジビニルポリシロキサン（粘度：10Pa·s/25℃、Mn：約3万）100部と、ヒドロシリ化触媒として白金触媒（塩化白金酸2重量%含有キシレン溶液）0.1部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部と、反応遮延剤（アセチレンアルコール）0.1部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、常温で20分間真空脱泡した後、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

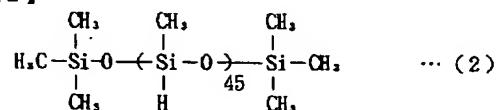
【0042】

【化1】



【0043】

【化2】



【0044】

【実施例3】液状ポリマー（A成分）として液状ブタジエンポリマー（シス30%、トランス60%、ビニル10%、粘度：10Pa·s/25℃、Mn：約3万）100部と、ヒドロシリル架橋剤として上記式（2）で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン2.5部と、ヒドロシリル化触媒として白金触媒（塩化白金酸2重量%含有キシレン溶液）0.1部と、遅延剤（アセチレンアルコール）0.1部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、常温で20分間真空脱泡した後、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0045】

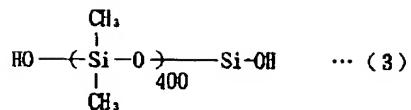
【実施例4】液状ポリマー（A成分）としてポリエーテルポリオール（三井化学社製、EP-828、OH価：28mg KOH/g、粘度：1.25Pa·s/25℃、Mn：約6000）90部およびポリエーテルポリオール（三井化学社製、POP-31-28、OH価：28mg KOH/g）10部と、ジエタノールアミン2部と、シリコーン系整泡剤（日本ユニカ社製、L-5309）3部と、水（発泡剤）2部と、第三級アミン触媒（花王社製、カオライザーNo.31）0.5部と、第三級アミン触媒（東ソー社製、トヨキャットHX-35）0.1部と、錫系触媒（DBTDL）0.1部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部と、イソシアネート（住友バイエルウレタン社製、スマジュールVT-80、NCO%：4.5重量%、イソシアネートインデックス：100~130）32.5部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0046】

【実施例5】液状ポリマー（A成分）として下記の式（3）で表される α 、 ω -ジヒドロキシシロキサン（粘度：10Pa·s/25℃、Mn：約3万）90部および上記式（1）で表される α 、 ω -ジビニルポリシロキサン（粘度：10Pa·s/25℃）10部と、ヒドロシリル架橋剤として上記式（2）で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン3部と、ヒドロシリル化触媒として白金触媒（塩化白金酸2重量%含有キシレン溶液）0.1部と、IPA1部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0047】

【化3】



【0048】

【実施例6】液状ポリマー（A成分）として上記式（1）で表される α 、 ω -ジビニルポリシロキサン（粘度：10Pa·s/25℃、Mn：約3万）100部と、ヒドロシリル架橋剤として上記式（2）で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン1部と、有機発泡剤（AIBN）3部と、ヒドロシリル化触媒として白金触媒（塩化白金酸2重量%含有キシレン溶液）0.1部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部と、パーオキサイド（日本油脂社製、パーへキサ25B）1部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0049】

【実施例7】液状ポリマー（A成分）として液状ブタジエンポリマー（シス30%、トランス60%、ビニル10%、粘度：10Pa·s/25℃、Mn：約3万）100部と、ヒドロシリル架橋剤として上記式（2）で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン1部と、ヒドロシリル化触媒として白金触媒（塩化白金酸2重量%含有キシレン溶液）0.1部と、遅延剤（アセチレンアルコール）0.1部と、有機発泡剤（AIBN）3部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部と、パーオキサイド（日本油脂社製、パーへキサ25B）1部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0050】

【実施例8】液状ポリマー（A成分）としてポリオレフィンポリオール（出光石油化学社製、エポール、粘度：7.5Pa·s/25℃、Mn：約2500）100部と、イソプロピルアルコール（IPA）1部と、ヒドロシリル架橋剤として上記式（2）で表されるオルガノハイドロジエンポリシロキサン2部と、ヒドロシリル化触媒として白金触媒（塩化白金酸2重量%含有キシレン溶液）0.1部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部とを混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

50 【0051】

【実施例9】ホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製）の配合量を1部に変更する以外は、実施例3と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、常温で20分間真空脱泡した後、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0052】

【実施例10】ホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製）の配合量を70部に変更する以外は、実施例3と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、常温で20分間真空脱泡した後、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0053】

【実施例11】まず、液状ポリマー（A成分）として、ジエチレングリコール（DEG）とアジピン酸とを所定の割合で混合した後、脱水してなる常温液状ポリオール（大日本インキ化学工業社製、OD-X-2309、Mn：約2000、OH価：5.6mg KOH/g、粘度：110Pa·s/25℃）を用意した。そして、この常温液状ポリオール48部と、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）（日本ポリウレタン社製、ミリオネットMT、NCO%：33.6重量%）52部とを混合し、窒素雰囲気下、80℃で3時間反応させ、プレポリマーを調製した。一方、上記常温液状ポリオール（大日本インキ化学工業社製、OD-X-2309）85部に、2, 2', 3, 3'—テトラクロロ-4, 4'—ジアミノフェニルメタン（ジアミノ化合物）13.1部を配合し、150℃で1時間混合して、ジアミノ化合物を常温液状ポリオールに溶解させた。ついで、この溶解液に、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）20部と、鎖延長剤である1, 4—ブタンジオール3.5部と、架橋剤であるトリメチロールプロパン4部と、アミン系触媒であるトリエチレンジアミン（三共エアプロダクツ社製）100ppmとを配合し、80℃で30分間混合した後、真空脱泡、脱水を行い、硬化剤液を調製した。このようにして、プレポリマーと硬化剤液とからなる導電性組成物を用意した。そして、上記プレポリマーと硬化剤液とを、プレポリマー：硬化剤液=100:125（重量混合比）の割合で配合し、真空中70℃で30秒間混合した後、140℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0054】

【実施例12】まず、イソホロンジイソシアネート（IPDI）88.8部と、無水ピロメリット酸（APA）21.8部とを混合し、窒素雰囲気下、150℃で5時間反応させ、混合物を調製した。一方、液状ポリマー（A成分）として、上記常温液状ポリオール（大日本インキ化学工業社製、OD-X-2309）100部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶

量：1重量%）20部と、鎖延長剤である1, 4—ブタンジオール2部と、架橋剤であるトリメチロールプロパン4部とを配合し、減圧下、80℃で20分間脱泡、脱水を行い、硬化剤液を調製した。このようにして、混合物と硬化剤液とからなる導電性組成物を用意した。そして、上記混合物と硬化剤液とを、混合物：硬化剤液=47:126（重量混合比）の割合で配合し、真空中80℃で60秒間混合した後、140℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0055】

【実施例13】液状ポリマー（A成分）として、両末端にビニル基を有するイソブチレン（鐘淵化学社製、エピオンEP200A、Mn：約5000、粘度：80Pa·s/25℃）100部と、ホウ素固溶カーボンブラック（B成分）としてホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製、ホウ素固溶量：1重量%）10部と、触媒（アズマックス社製、SIP6830.0）0.01部と、架橋剤であるフェニル変性メチルHシロキサン（アズマックス社製、HPM502）7部とを、常温で20搅拌機を用いて混合して、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を、常温で20分間真空脱泡した後、180℃で30分間熱処理を行い、成形物を得た。

【0056】

【実施例14】液状ポリマー（A成分）として、両末端にビニル基を有するポリアルキレンオキサイド（鐘淵化学社製、サイリルSAT200、粘度：20Pa·s/25℃）を用いる以外は、実施例13と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例13と同様にして、成形物を得た。

【0057】

【比較例1】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例1と同様にして、成形物を得た。

【0058】

【比較例2】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例2と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例2と同様にして、成形物を得た。

【0059】

【比較例3】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例3と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例3と同様にして、成形物を得た。

【0060】

【比較例4】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、

ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例4と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例4と同様にして、成形物を得た。

【0061】

【比較例5】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例5と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例5と同様にして、成形物を得た。

【0062】

【比較例6】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例6と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例6と同様にして、成形物を得た。

【0063】

【比較例7】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例7と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例7と同様にして、成形物を得た。

【0064】

【比較例8】ホウ素固溶アセチレンブラックに代えて、ホウ素を固溶していないファーネスブラック（三菱化学社製、#3030）を用いる以外は、実施例8と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例8と同様にして、成形物を得た。

【0065】

【比較例9】ホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製）20部に代えて、ホウ素を固溶していないケッテンブラックEC（ケッテン・ブラック・インターナショナル社製）10部を用いる以外は、実施例11と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例11と同様にして、成形*

*物を得た。

【0066】

【比較例10】ホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製）に代えて、ホウ素を固溶していないケッテンブラックEC（ケッテン・ブラック・インターナショナル社製）を用いる以外は、実施例13と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例13と同様にして、成形物を得た。

【0067】

10 【比較例11】ホウ素固溶アセチレンブラック（電気化学工業社製）10部に代えて、ホウ素を固溶していないデンカブラック（電気化学工業社製）20部を用いる以外は、実施例13と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、この導電性組成物を用いて、実施例13と同様にして、成形物を得た。

【0068】このようにして得られた実施例品および比較例品を用いて、下記のようにして各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1～表5に併せて示した。

20 【0069】〔導電性〕成形物の体積抵抗を、直径50mmの電極を用いて電圧10Vで測定し、導電性の評価を行った。評価は、体積抵抗が6乗以下のものを○、6乗を超えるものを×とした。

【0070】〔粘度〕各導電性組成物の粘度を、回転式粘度計（B型）を用いて測定した。評価は、カーボンブラック添加後の粘度が、もとの粘度の100倍以下のものを○、100倍を超えるものを×とした。

【0071】〔成型性〕成型物の真直度が、40μm以下のものを○、40μmを超えるものを×とした。

30 【0072】〔セル〕成形物中のセルの大きさの平均が、400μm以下のものを○、400μmを超えるものを×とした。

【0073】

【表1】

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
導電性		○	○	○	○	○	○
粘度		○	○	○	○	○	○
成型性		○	○	○	○	○	○
硬 度	デュロメータA	23	23	25	—	—	—
	アスカーカーC	50	44	50	20	16	18
セル		—	—	—	○	○	○

【0074】

【表2】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	○	○	○	○	○	○
成型性	○	○	○	○	○	○
硬度	デュロメータA 度	— 20	— 16	14 30	90 75	66 78
セル	○	○	—	—	—	—

【0075】

【表3】

	実施例		比較例			
	13	14	1	2	3	4
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	○	○	×	×	×	×
成型性	○	○	×	×	×	×
硬度	デュロメータA 度	35 65	35 62	32 62	31 60	33 62
セル	—	—	—	—	—	×

【0076】

【表4】

	比較例					
	5	6	7	8	9	10
導電性	○	○	○	○	○	○
粘度	×	×	×	×	×	×
成型性	×	×	×	×	×	×
硬度	デュロメータA 度	— 26	— 29	— 34	— 25	78 98
セル	×	×	×	×	—	—

【0077】

【表5】

	比較例	
	11	1
導電性	○	
粘度	×	
成型性	×	
硬度	デュロメータA 度	53
セル	—	

【0078】上記結果から、実施例品は、いずれも導電性に優れ、低粘度で、成型性に優れ、硬度も良好である

ことがわかる。

【0079】これに対して、比較例品は、いずれも粘度が高く、成型性に劣ることがわかる。

【0080】

40 【実施例15】まず、実施例1と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、軸体である芯金（直径10mm、SUS304製）をセットした射出成形用金型内に、上記導電性組成物を注型し、150°C×45分の条件で加熱した後、脱型して、軸体の外周面に沿ってベース層（厚み5mm）が形成されてなる現像ロールを作製した。

【0081】

【実施例16】実施例2と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例15と同様にして、現像ロールを作製した。

【0082】

【実施例17】実施例3と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例15と同様にして、現像ロールを作製した。

【0083】

【比較例12】比較例1と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例15と同様にして、現像ロールを作製した。

【0084】

【比較例13】比較例2と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例15と同様にして、現像ロールを作製した。

【0085】

【比較例14】比較例3と同様にして、導電性組成物を調製した。そして、これを用いてベース層を形成する以外は実施例15と同様にして、現像ロールを作製した。*

* 【0086】このようにして得られた実施例品および比較例品の現像ロールを用いて、下記の基準に従い、現像特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表6に併せて示した。

【0087】【現像特性】現像ロールをプリンター（O KI社製、MICROLINE 400）に組み込み1週間放置した後、環境〔低温低湿（15°C×10%RH）、常温常湿（25°C×50%RH）、高温高湿（35°C×85%RH）〕および電圧（0.1V、100V）変動下で文字画像をプリントして、画像を目視評価した。そして、細線の途切れがなく、画像のかすれが見られないものを○、細線の途切れがあり、画像のかすれが見られるものを×として評価した。

【0088】
【表6】

	実施例			比較例		
	1 5	1 6	1 7	1 2	1 3	1 4
導電性組成物の種類	実施例1品	実施例2品	実施例3品	比較例1品	比較例2品	比較例3品
現像特性	○	○	○	×	×	×

【0089】上記表の結果から、実施例品のロールは、いずれも比較例品のロールに比べて、現像特性に優れることがわかる。

【0090】

【発明の効果】以上のように、本発明の電子写真機器用導電性組成物は、カーボンブラックにホウ素を固溶させてなるホウ素固溶カーボンブラックを用いているため、ホウ素を固溶させていない通常のカーボンブラックに比べて、比表面積が小さくなり、低抵抗となる。その結

果、液状ポリマーとの混練時に粘度の上昇を抑制することができ、液状ポリマーとの混練性に優れるとともに、電気抵抗のばらつきが小さく、高導電性で導電性の経時変化が少ないという効果を奏する。

【0091】また、本発明の電子写真機器用導電性組成物を電子写真機器用部材、例えば、現像ロールのベース層等として用いた場合、画質が良好で、環境の変化が大きい場合でも画質への影響が少なく、品質の安定性に優れた製品を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	識別記号	F I	テマコード（参考）
F 1 6 C 13/00		F 1 6 C 13/00	A 3 J 1 0 3
G 0 3 G 15/00	5 5 0	G 0 3 G 15/00	E 4 F 0 7 4
15/02	1 0 1	15/02	5 5 0 4 J 0 0 2
15/08	5 0 1	15/08	1 0 1 5 G 3 0 1
	5 0 4		5 0 1 A
15/16			5 0 1 D
	1 0 3		5 0 4 B
21/06		15/16	1 0 3
21/10			Z
H 0 1 B 1/24		H 0 1 B 1/24	3 1 2
		G 0 3 G 21/00	3 1 8
			3 4 0

(72) 発明者 鈴木 智志

愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

F ターム(参考) 2H035 AA15
 2H077 AA11 AC04 AD06 AD13 AD23
 FA00 FA22 FA27 GA03
 2H134 GA01 GB02 HA02 HA04 HA17
 HA18 HD02 HD04 HD19 HD20
 KD04 KD05 KD07 KD08 KD09
 KD12 KE02 KH10 KH15
 2H171 FA24 FA26 FA30 GA15 GA21
 GA25 PA04 PA14 QB03 QB06
 QB07 QB35 QB47 QC03 QC05
 QC14 QC22 QC23 QC25 QC29
 SA31 TA03 TB13 UA03 UA07
 UA08 UA10 UA11 XA02 XA03
 XA06 XA12 XA14 XA15
 2H200 FA02 FA13 GB03 GB12 GB15
 HA03 HA28 HB12 HB14 HB22
 HB45 HB46 HB47 JA02 JA25
 JA26 JA27 JB06 JB45 JB46
 JB47 LC03 MA03 MA04 MA08
 MA14 MA17 MA20 MB04 MC02
 MC10
 3J103 AA02 FA18 GA57 GA58 GA60
 HA03 HA18 HA20 HA41 HA52
 4F074 AA08 AA08A AA09 AA09A
 AA46 AA46A AA76 AA78
 AA90 AB01 AB03 AB04 AB05
 AC02 AF01 AG08 AH01 BA03
 BA13 BA14 BA16 BA17 BA19
 BA34 BA73 CA23 DA47 DA59
 4J002 AC021 AC031 AC061 BG041
 CD002 CH021 CK021 CK022
 CM012 CP031 DA036 DA047
 EK007 ER007 EU187 EX007
 FB076 FD116 FD142 FD147
 GM00 GM01 GQ02
 5G301 DA18 DA42 DA57 DA59 DD07